

УДК 543.27.6

СЕНСОР ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО МОНИТОРИНГА ОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСАХ

Э.Абдурахманов

Самаркандский госуниверситет им.А.Навои
703004, Узбекистан, Самарканд, Университетский бульвар, 15
ergash50@yandex.ru

Поступила в редакцию 28 февраля 2004 г.

Приведены результаты разработки селективного термокаталитического сенсора для контроля дозрывоопасных и предельно допустимых концентраций оксида углерода в воздухе и промышленных газообразных выбросах. В ходе экспериментов подобрано оптимальное напряжение питания сенсора, изучены динамические, градуировочные характеристики, а также селективность и стабильность его работы.

Абдурахмонов Эргаш - кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Самаркандского госуниверситета.

Область научных интересов: разработка и исследование высокоселективных автоматических анализаторов токсичных, взрывоопасных компонентов смеси газов.

Автор 127 работ, 11 авторских свидетельств СССР и республики Узбекистан.

Оксид углерода - один из наиболее распространенных загрязнителей воздуха. Основными источниками оксида углерода являются промышленность и автотранспорт. Оксид углерода пожаро- и взрывоопасен, обладает ярко выраженным общетоксичным и раздражающим действием.

Окисление оксида углерода кислородом воздуха сопровождается большим тепловым эффектом (67 кДж). В связи с этим, одним из перспективных методов, который можно использовать для автоматического мониторинга содержания оксида углерода в окружающей среде, может оказаться термокаталитический метод.

Целью данной работы является разработка высокоселективного термокаталитического сенсора для непрерывного автоматического определения оксида углерода в газовой среде.

Как было установлено [1, 2], одним из возможных приемов разработки селективного термокаталитического сенсора для определения оксида углерода в присутствии водорода и углеводородов (которые вместе с оксидом углеродом присутствуют в составе газообразных выбросов котельных установок, печей обжига, выхлопных газов автотранспорта, атмосферного воздуха шахт и др.) яв-

ляется использование термочувствительных элементов (измерительного и сравнительного), содержащих катализаторы, обладающие различной активностью к компонентам газовой смеси. При этом выходной сигнал первого элемента пропорционален суммарной концентрации горючих газов, выходной сигнал второго элемента пропорционален концентрации смеси без селективно определяемого компонента, а разность сигналов первого и второго элементов пропорциональна концентрации определяемого компонента.

С целью подбора катализатора для чувствительных элементов сенсора, обеспечивающего селективное определение оксида углерода, были изучены характеристики катализаторов, приготовленных на основе смеси оксидов металлов. Эксперименты по исследованию активности и селективности катализаторов в процессе окисления оксида углерода осуществляли в присутствии водорода, метана, аммиака и паров бензина.

В результате опытов по изучению окисления горючих веществ на различных катализаторах было установлено, что для измерительного чувствительного элемента (ИЧЭ) термокаталитического сенсора оксида углерода (ТКС-СО) целесообразно использование катализаторов: Co_3O_4 - MnO_2 (1:1) или Co_3O_4 - MoO_3 (1:3).

Используя подобранные катализаторы и условия проведения процесса, изготовили термокаталитический сенсор для селективного контроля содержания оксида углерода из газовой смеси (в смеси токсичных, пожаро- и взрывоопасных газов).

В конструктивном плане сенсор представляет собой два чувствительных элемента и два резистора, включенных в мостовую схему. Чувствительные элементы в зависимости от назначения подразделяют на измерительный и сравнительный. Оба чувствительных элемента находятся в реакционной камере. Чувствительные элементы представляют собой платиновую спираль, запеченную оксидом алюминия в виде небольшого шарика, на который нанесен катализатор. Катализатором измерительного чувствительного элемента служит смесь (1:1) из оксидов кобальта и марганца, компенсационного элемента - смесь (3:7) из оксидов меди и циркония.

Сенсор работает следующим образом: анализируемый газ подается на чувствительные элементы. На катализаторе измерительного элемента происходит полное окисление смеси оксида углерода и водорода. На сравнительном чувстви-

тельном элементе окисляется только водород. При напряжении питания сенсора, обеспечивающего полное окисление водорода и оксида углерода, аммиак и углеводороды (метан, пары бензина) практически не окисляются. В результате выходной сигнал ИЧЭ пропорционален суммарной концентрации оксида углерода и водорода, а выходной сигнал сравнительного чувствительного элемента (СЧЭ) пропорционален концентрации водорода. Разность сигналов измерительного и сравнительного элементов пропорциональна концентрации оксида углерода в смеси.

Испытаниям подвергались образцы термокаталитических сенсоров, работающих в составе переносных и стационарных автоматических анализаторов типа "МАГ-СО", "СамГаз", "Газоанализатор $\text{CO-O}_2\text{-CO}_2\text{-}\mu$ " и "ГА-СО", используемых для контроля содержания оксида углерода в атмосферном воздухе и в воздухе замкнутых экологических систем, а также в выхлопных и технологических газах. Программа испытания сенсора включала специальные эксперименты, связанные с подбором оптимального значения напряжения питания, установление времени готовности, динамических, градуировочных характеристик, а также выявление степени его селективности и стабильности работы. Испытания проводились в обычных и эксплуатационных режимах.

Величина сигнала и селективность термокаталитического сенсора зависят от напряжения питания, изменение которого приводит к вариации температуры поверхности катализатора чувствительных элементов сенсора. Увеличение температуры чувствительных элементов приводит к окислению оксида углерода на поверхности катализатора сравнительного элемента, что уменьшает полезный сигнал сенсора по определяемому компоненту. Уменьшение температуры катализатора соответственно снижает активность катализатора измерительного чувствительного элемента сенсора. Таким образом, увеличение и уменьшение напряжения питания от оптимального значения сопровождается уменьшением величины полезного аналитического сигнала сенсора. Влияние напряжения питания на сигнал сенсора изучали в условиях: температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, давление газовой среды 730 ± 30 мм.рт.ст., влажность окружающей среды 60 %. В опытах использовали газовую смесь (ГС) с содержанием оксида углерода 2,61 % об., полученные при этом результаты и рассчитанные значения стандартного отклонения «S» и относительно-

го стандартного отклонения « S_r » представлены в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость аналитического сигнала ТКС-СО от напряжения питания сенсора (n - 5, P - 0,95)

| № n/n | Напряжение, В | Сигнал сенсора, мВ | | |
|----------|---------------|--------------------|------|------------------|
| | | $x \pm \Delta x$ | S | $S_r \cdot 10^2$ |
| 1 | 1,6 | 10,6 \pm 0,3 | 0,24 | 3,2 |
| 2 | 1,8 | 24,7 \pm 0,4 | 0,32 | 1,2 |
| 3 | 2,0 | 35,6 \pm 0,5 | 0,40 | 1,1 |
| 4 | 2,2 | 37,6 \pm 0,3 | 0,26 | 0,7 |
| 5 | 2,4 | 36,7 \pm 0,3 | 0,32 | 0,9 |
| 6 | 2,6 | 32,6 \pm 0,3 | 0,22 | 0,8 |
| 7 | 2,8 | 27,4 \pm 0,5 | 0,42 | 1,5 |
| 8 | 3,0 | 21,6 \pm 0,4 | 0,30 | 1,6 |

Как следует из приведенных данных, наиболее высокий сигнал сенсора (37,6 мВ) наблюдается при напряжении, равном 2,2 В, поэтому все последующие опыты проводились при такой величине питания.

Динамические характеристики сенсоров оп-

ределяли при скачкообразном изменении концентраций (в интервале 0,10 - 12,53 % об.) на входе сенсора. Опыты проводились при непрерывной записи переходного процесса диаграммной ленты самопишущего прибора.

В результате опытов установлено, что у разработанных сенсоров время начала реагирования ($t_{0,1}$) - 1-2 с, постоянное время ($t_{0,65}$) не более 6 с, время установления показаний ($t_{0,9}$) - до 8 с и полное время измерения (t_n) 9-10 с. Приведенные данные показывают возможность экспрессного определения оксида углерода разработанными сенсорами. Зависимость сигнала сенсора от концентрации определяемого компонента в смеси изучали в интервале концентрации оксида углерода 0,10 - 12,53 % об. Каждая точка проверки по диапазону измерения характеризовалась десятью значениями: пять при прямом и пять при обратном циклах изменения концентрации. Опыты проводились при нормальных условиях ($T_c = 20 \pm 5^\circ\text{C}$, $P = 730 \pm 30$ мм.рт.ст.). Результаты оценки градуировочной характеристики ТКС-СО, приведены в табл.2.

Таблица 2
Зависимость сигнала ТКС-СО от концентрации оксида углерода в смеси (n - 5, P - 0,95)

| № n/n | Концентрация оксида углерода в смеси, об. % | Сигнал сенсора, мВ $x \pm \Delta x$ | S | $S_r \cdot 10^2$ |
|----------|---|--|------|------------------|
| 1 | 0,10 | 1,41 \pm 0,10 | 0,08 | 5,8 |
| 2 | 0,46 | 6,60 \pm 0,21 | 0,17 | 2,5 |
| 3 | 1,21 | 17,08 \pm 0,84 | 0,65 | 4,0 |
| 4 | 2,61 | 37,90 \pm 0,61 | 0,50 | 1,3 |
| 5 | 4,60 | 62,86 \pm 0,56 | 0,45 | 0,7 |
| 6 | 6,42 | 88,52 \pm 0,45 | 0,38 | 0,5 |
| 7 | 12,53 | 175,67 \pm 0,85 | 0,70 | 0,5 |

Установлено, что в изученном интервале зависимость сигнала ТКС-СО от концентрации оксида углерода имеет прямолинейный характер.

Одним из основных показателей любого сенсора является стабильность его сигнала во времени, проверка которой проводилась при нормальных условиях опыта. В экспериментах использовали ГС с содержанием оксида углерода 2,61 об. %. Проверка значений входных сигналов во времени контролировалась в течение 1500 часов при непрерывной работе сенсора.

Результаты определения стабильности работы термokatалитического сенсора оксида углерода представлены в табл.3.

Таблица 3
Стабильность работы термokatалитического сенсора (ТКС-СО) при определении оксида углерода (n - 5, P - 0,95)

| № n/n | Время, час | Значение параметров газовой среды | | Сигнал сенсора, мВ $x \pm \Delta x$ |
|----------|---------------|-----------------------------------|--------------|--|
| | | T-ра, °C | P, мм.рт.ст. | |
| 1 | 1 | 25 | 735 | 35,8 \pm 0,6 |
| 2 | 120 | 27 | 730 | 36,5 \pm 0,3 |
| 3 | 480 | 26 | 730 | 37,0 \pm 0,5 |
| 4 | 840 | 25 | 735 | 35,2 \pm 0,3 |
| 5 | 1000 | 25 | 735 | 36,4 \pm 0,4 |
| 6 | 1500 | 25 | 730 | 37,0 \pm 0,7 |

Изменения значения выходного сигнала за регламентированный период времени (Δ_{iq}) оценивались максимальным расхождением сигнала сенсора. Значение (Δ_{iq}) определяли по уравнению (1).

$$\Delta_{iq} = (U_{pmax} - U_{pmin}) 100 / U_{шк} \quad (1)$$

где Δ_{iq} - предел допускаемого изменения выходного сигнала за регламентированный интервал времени; U_{pmax} и U_{pmin} - максимальные и минимальные расхождения сигнала; $U_{шк}$ - шкала прибора (КСП-4, 0-50 мВ). расчеты показывают, что

значение Δ_{iq} за регламентированный интервал времени равно 1,9%.

Селективность определения оксида углерода термокаталитическим сенсором достигалась за счет использования измерительных и компенсационных чувствительных элементов, покрытых каталитической смесью из оксидов кобальта и молибдена, а также меди и циркония.

Селективность работы разработанного сенсора по оксиду углерода определяли в присутствии водорода, паров бензина, метана и аммиака. Результаты приведены в табл. 4

Таблица 4
Селективность ТКС-СО при определении оксида углерода. (n = 5, P = 0,95)

| № н/н | Введено в воздух, об. %. | Сигнал сенсора, %об. $x \pm \Delta x$ | S | $S_r \cdot 10^2$ |
|-------|-----------------------------------|--|-------|------------------|
| 1 | CO (1,50) | 1,55±0,06 | 0,048 | 3,2 |
| 2 | CO (1,50)+ CH ₄ (1,50) | 1,48±0,05 | 0,041 | 2,7 |
| 3 | CO (1,50)+ H ₂ (1,40) | 1,53±0,04 | 0,031 | 2,1 |
| 4 | CO (1,50)+ NH ₃ (1,10) | 1,55±0,04 | 0,032 | 2,0 |
| 5 | CO (1,50)+ Бензин(1,50) | 1,51±0,03 | 0,024 | 1,6 |

Разработанный сенсор позволяет селективно определять оксид углерода в многокомпонентных газозоообразных смесях, где одновременно вместе с оксидом углерода содержатся также и водород, аммиак, пары углеводородов (бензина, дизельного топлива) и метан (природный метановый газ). К таким смесям относятся газозоообразные выбросы отопительных систем; химического производства, выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания, атмосферный воздух шахт, животноводческих комплексов, газозаправочных станций и др. Во всех случаях значение S_r за счет неизмеряемых компонен-

тов не превышает 0,05.

Таким образом, разработан селективный термокаталитический сенсор для контроля содержания оксида углерода в широком диапазоне изменения концентрации определяемого компонента. Сенсор характеризуется высокой точностью, воспроизводимостью, экспрессностью и селективностью определения. Сенсор может работать в непрерывном режиме в различных системах контроля содержания оксида углерода, а также в сочетании с устройствами при индикации утечки и накопления оксида углерода. Масса сенсора не более 15 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khamrakulov T.K. Thermocatalytical analyzers for atmospheric pollution control/T.K.Khamrakulov, E.Abdurahmanov, A.T.Khamrakulov //International ecological congress. Proceedings and abstracts. Voronesh, 1996. P.14-15.

2.Абдурахманов Э.А. Селективный термокаталитический сенсор для экоаналитического мониторинга водорода в газовой среды / Э.Абдурахманов, У.М.-Норкулов, Б.Абдурахманов // Экологические системы и приборы. 2001. № 3, С.8-20.

* * * * *

SELECTIVE SENSOR FOR CONTROL OF CARBON OXIDE ABUNDANCE IN AIR AND INDUSTRIAL GASEOUS WASTES.

E.Abdurahmanov

Results of development of a selective thermocatalytic sensor of combustible gases (carbon oxide) are presented in the given work. During experiments the voltage of a feed of a sensor control is picked up optimum are investigated dynamic, grading the characteristic and also selectivity and stability of its work.